

## PRODUCTION OF HYDROCARBON-PHENOL RESIN HAVING HIGH PURITY

Patent Number: JP11199657  
Publication date: 1999-07-27  
Inventor(s): MORI SATOSHI; MOCHIZUKI KANJI  
Applicant(s): NIPPON PETROCHEM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11199657  
Application Number: JP19970369676 19971229  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G61/08  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a hydrocarbon-phenol resin little in the amount of remaining impurities by easily and effectively removing the catalyst residue and the unreacted phenol.

**SOLUTION:** This hydrocarbon-phenol resin is produced through the processes comprising (I) the process in which an unsaturated hydrocarbon compound is made to react with a phenol in the presence of a Friedel-Crafts catalyst to produce a hydrocarbon-phenol resin, (II) the process in which the reaction mixture is neutralized with an inorganic base to deactivate the catalyst, (III) the process in which the complex formed on the neutralization is hydrolyzed into the catalyst component and the phenol by adding water to the obtained resin solution containing the catalyst residue and (IV) the process in which the catalyst component, the phenol and the solvent are each removed.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

RECEIVED

MAY - 9 2001

TC 1700 MAIL ROOM

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199657

(43) 公開日 平成11年 (1999) 7 月 27 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 61/08

識別記号

F I  
C 0 8 G 61/08

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-369676

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 12 月 29 日

(71) 出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号

(72) 発明者 森 智

神奈川県横浜市港南区大久保 3-35-1

(72) 発明者 望月 寛二

神奈川県横浜市泉区中田東 4-2-39

(74) 代理人 弁理士 前島 肇

(54) 【発明の名称】 高純度炭化水素-フェノール樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒残渣および未反応フェノール類を簡便かつ効率的に除去して、不純物残存量の少ない炭化水素-フェノール樹脂を製造する方法を提供する。

【解決手段】 (I) フリーデル-クラフツ触媒を用い、不飽和炭化水素化合物とフェノール類とを反応させて炭化水素-フェノール樹脂を生成させる工程、(II) 反応液を無機塩基により中和して触媒を失活させる工程、(III) 上記で得られた触媒残渣を含む樹脂溶液に水を加えることにより、中和の際に生成した錯体を触媒成分とフェノール類とに加水分解する工程、および (IV) 触媒成分、フェノール類および溶剤をそれぞれ除去する工程からなる炭化水素-フェノール樹脂の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の工程 (I) ないし (IV) からなる高純度炭化水素-フェノール樹脂の製造方法。

(I) フリーデル-クラフツ触媒の存在下に、炭素-炭素二重結合を 2 個以上有する不飽和炭化水素化合物とフェノール類とを反応させることにより炭化水素-フェノール樹脂を生成させる工程、(II) 反応液を塩基、好ましくは無機塩基により中和して触媒を失活させる工程、(III) 上記で得られた触媒残渣を含む炭化水素-フェノール樹脂の溶液に水を加えることにより、前記中和処理の際に生成した錯体を加水分解して、固体の触媒成分とフェノール類とに分離する工程、および (IV) 析出した触媒成分、フェノール類および溶剤をそれぞれ除去する工程

【請求項 2】 前記フリーデル-クラフツ触媒が三フッ化ホウ素系触媒であり、塩基が水酸化カルシウムである請求項 1 記載の高純度炭化水素-フェノール樹脂の製造方法。

【請求項 3】 前記樹脂中のフェノール類の残量が 200 ppm 以下であり、かつホウ素の残量が 100 ppm 以下である請求項 1 記載の高純度炭化水素-フェノール樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体封止材やプリント配線基板の原料として最適な炭化水素-フェノール樹脂を、環境を汚染することなく、高純度にかつ簡便に製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、フェノール類と不飽和炭化水素との反応を行った後、特定の処理を行うことにより、未反応フェノール類およびイオン性不純物の残存量が極めて低い炭化水素-フェノール樹脂を製造する方法に関する。本発明の製造方法により得られた炭化水素-フェノール樹脂は、未反応フェノール類を含まないために、グリシジル化して得られるエポキシ樹脂は硬化性が良好であり、かつイオン性不純物も含まない。したがって、その硬化物は、電気特性を始めとして、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐湿性等に優れている。

【0002】

【従来の技術】前記炭化水素-フェノール樹脂は、通常三フッ化ホウ素錯体や硫酸等の酸触媒の存在下に、フェノール類と不飽和炭化水素化合物とを反応させることにより得られるが、反応終了後にこれらの酸触媒または触媒に由来する不純物が残存していると、得られた炭化水素-フェノール樹脂を半導体封止材用樹脂組成物や積層板用樹脂組成物などに用いた際に諸特性を著しく低下させる原因となるので除去する必要がある。なお、電気特性は微量の不純物の存在によっても影響されることがあるので、不純物の除去は徹底して行うことが必要である。

【0003】また、未反応フェノール類が多量に残存する炭化水素-フェノール樹脂をグリシジル化してエポキシ樹脂を製造する場合には、不要な単量体が副生し、樹脂物性、特に硬化性が悪化して硬化物の特性が著しく低下し、また触媒に由来するイオン性の不純物が残存する場合には、エポキシ樹脂原料として用いたりエポキシ樹脂組成物の硬化剤として用いるときに、誘電率や誘電正接に代表される電気特性が低下するという問題もある。反応液を水洗することにより触媒等を除去することは可能である。しかしながら、水洗の際の回収水中に未反応フェノール類が混入し、回収水の廃棄と共に未反応フェノール類が排出され、環境を著しく汚染するという重大な問題がある。

【0004】そこで、水洗を行うことなく酸触媒または触媒由来の不純物を除去する方法として、従来いくつかの方法が提案されている。例えば特開平 2-182721 号公報には、反応液中の触媒を無機塩基の水溶液で中和処理する方法が提案されている。この方法には、無機塩基の入手が容易であり、酸触媒の中和が容易であるという利点がある。しかしながら、単にアルカリ水溶液で処理するのみでは、生成樹脂中に多量の触媒残渣と未反応フェノール類が残存するため問題が残る。一方、触媒残渣については、処理し易い固体状態で系外へ排出することなどにより、環境問題も配慮しなければならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような事情に鑑み、触媒残渣や未反応フェノール類を簡便かつ効率的に除去し、不純物残存量が少ない炭化水素-フェノール樹脂を製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第 1 は、次の工程 (I) ないし (IV) からなる高純度炭化水素-フェノール樹脂の製造方法に関するものである。

(I) フリーデル-クラフツ触媒の存在下に、炭素-炭素二重結合を 2 個以上有する不飽和炭化水素化合物とフェノール類とを反応させることにより炭化水素-フェノール樹脂を生成させる工程、(II) 反応液を塩基、好ましくは無機塩基により中和して触媒を失活させる工程、(III) 上記で得られた触媒残渣を含む炭化水素-フェノール樹脂の溶液に水を加えることにより、前記中和処理の際に生成した錯体を加水分解して、固体の触媒成分とフェノール類とに分離する工程、および (IV) 析出した触媒成分、フェノール類および溶剤をそれぞれ除去する工程。また、本発明の第 2 は、上記本発明の第 1 において、フリーデル-クラフツ触媒が三フッ化ホウ素系触媒であり、塩基が水酸化カルシウムである高純度炭化水素-フェノール樹脂の製造方法に関する。さらに本発明の第 3 は、上記本発明の第 1 において、樹脂中のフェノール類の残量が 200 ppm 以下であり、かつホウ素残

量が100ppm以下である高純度炭化水素-フェノール樹脂の製造方法に関する。

【0007】フリーデル-クラフツ触媒の存在下に、炭素-炭素二重結合を2個以上有する不飽和炭化水素化合物とフェノール類とを反応させて得られる炭化水素-フェノール樹脂液を無機塩基で失活処理して炭化水素-フェノール樹脂を製造する際に、フェノール類は触媒成分と錯体を形成し、その一部は未反応フェノール類中にも溶存するので、本発明においては、水の添加によりこれを分解し、触媒成分を固体状で析出させ、次いでこれを除去することにより、触媒成分がほとんど残存しない高純度の炭化水素-フェノール樹脂を製造する。本発明の方法により、フェノール類の残量が200ppm以下であり、かつ樹脂中のホウ素残量が100ppm以下である高純度炭化水素-フェノール樹脂を製造することが可能である。

【0008】

【発明の実施の態様】以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明の炭化水素-フェノール樹脂の製造方法は、まず工程(1)として、フリーデル-クラフツ触媒の存在下において、フェノール類と炭素-炭素二重結合を2個以上有する不飽和炭化水素化合物とを反応させる。不飽和炭化水素化合物として、より具体的には、炭素-炭素二重結合を2個以上有する比較的小さい分子量の炭化水素(以下、「炭化水素(1)」という)およびブタジエン等の鎖状共役ジエンの重合体(以下、「炭化水素(2)」という)が例示される。上記炭化水素(1)は、炭素数4~16の範囲が好ましく、具体的にはブタジエン、イソプレン、ピペリレンなどの鎖状共役ジエン化合物、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、リモネン、ビニルシクロヘキセン、テトラヒドロインデン等の環状ジエン化合物およびこれらの混合物、ならびに上記化合物中の共役ジエン化合物を用いたディールス-アルダー反応生成物、例えばブタジエンとシクロペンタジエンとのディールス-アルダー反応生成物が例示される。

【0009】また、炭化水素(2)の鎖状共役ジエン重合体として用いるブタジエン重合体の数平均分子量は、300~4,000が好ましく、特に500~3,000の範囲であることが望ましい。上記ブタジエン重合体としては、ブタジエンの単独重合体またはブタジエンと他のモノマーとの共重合体を挙げることができる。共重合可能な他のモノマーとしては、例えばイソプレン、ピペリレン等の共役ジオレフィン、およびスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンゼン等の芳香族ビニルモノマーなどを挙げることができ、これらをブタジエンとブロック共重合もしくはランダム共重合させることにより前記ブタジエン共重合体を得ることができる。ブタジエンと他のモノマーとの配合割合としては、ブタジエン1モルに対して、他のモノマー0.

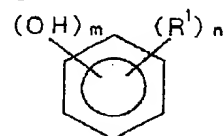
0.5~0.8モルが好ましく、特に0.1~0.7モルの範囲が望ましい。

【0010】好ましい不飽和炭化水素化合物は、炭化水素(1)としてはジシクロペンタジエンに代表される環状ジエン化合物およびそれを用いたディールス-アルダー反応生成物等であり、炭化水素(2)としてはブタジエン重合体である。

【0011】本発明に用いるフェノール類は、フェノール、アルキルフェノール、ナフトール、アルキルナフトール等であり、具体的には、例えば下記一般式〔1〕で示されるフェノール類および下記一般式〔2〕で示されるアルキルナフトール類が好ましい。

【0012】

〔化1〕

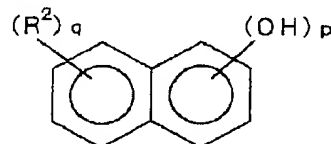


..... [1]

(式中、 $R^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を示す。また、 $m$ 、 $n$ は1~3の整数を示す。)

【0013】

〔化2〕



..... [2]

(式中、 $R^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を示す。また、 $q$ 、 $p$ は1~3の整数を示す。)

【0014】なお、上式中の $m$ 、 $n$ 、 $p$ または $q$ が4以上の化合物は製造が困難であるため、これらの値が3以下のものが好ましい。フェノール類としては、具体的には、例えばフェノール、 $o$ -クレゾール、 $m$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、 $o$ -エチルフェノール、 $m$ -エチルフェノール、 $p$ -エチルフェノール、 $o$ -イソプロピルフェノール、 $m$ -プロピルフェノール、 $p$ -プロピルフェノール、 $p$ -sec-ブチルフェノール、 $p$ -tert-ブチルフェノール、 $p$ -シクロヘキシルフェノール、 $p$ -クロロフェノール、 $o$ -プロモフェノール、 $m$ -プロモフェノール、 $p$ -プロモフェノール等の一価フェノール類；レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(ジヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(ジヒドロキシナフチル)メタン等のナフトール類；テトラメチルピフェノール、ピフェノール等の二価フェノール類；トリス(ヒドロキシフェニル)メタン等の三価フェノール類およびこれらの混合物等を挙げることができ

る。特にフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾールおよび2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン等は経済性および製造の容易さの点から望ましい。

【0015】前記フェノール類と前記炭化水素(1)または炭化水素(2)との仕込み割合は、フェノール類が上記炭化水素に対して通常0.8~20倍モル当量、好ましくは1~8倍モル当量である。フェノール類を溶媒として他の溶媒を用いない方法が反応速度等の点から有利であり、この場合にはフェノール類を炭化水素(1)または炭化水素(2)に対して等モル当量以上用いることが好ましく、特に3~15倍モル当量が好ましい。前記フェノール類の仕込み割合が0.8倍モル当量未満の場合には、炭化水素の単独重合が併発し、20倍モル当量を超える場合には、未反応のフェノール類の回収が困難になるので好ましくない。

【0016】前記フェノール類と炭化水素(1)もしくは炭化水素(2)とを反応させる際に用いるフリーデルクラフツ触媒としては、三フッ化ホウ素；三フッ化ホウ素のエーテル錯体、水錯体、アミン錯体、フェノール錯体またはアルコール錯体等の三フッ化ホウ素系錯体触媒；三塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド等のハロゲン化アルミニウム化合物；塩化鉄等のハロゲン化鉄；四塩化チタン等のハロゲン化チタン等が好ましく、特に活性と触媒の除去の容易さの点から三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素錯体等の三フッ化ホウ素系触媒が好ましい。中でも三フッ化ホウ素および三フッ化ホウ素-フェノール錯体が最も望ましい。

【0017】前記フリーデルクラフツ触媒の使用量は特に限定されるものではなく、使用する触媒により適宜選択することができるが、例えば三フッ化ホウ素-フェノール錯体の場合は、炭化水素(1)または炭化水素(2)100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部を用いる。

【0018】前記フェノール類と炭化水素(1)または炭化水素(2)との反応は、溶剤を使用し、あるいは使用せずに行うことができる。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば特に制限されない。好ましい溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0019】前記反応における反応温度は、使用するフリーデルクラフツ触媒の種類により異なるが、例えば三フッ化ホウ素-フェノール錯体を使用する場合は、通常20~170℃、好ましくは50~150℃である。反応温度が170℃を超えると触媒の分解または副反応が生じ、また20℃未満では反応に長時間を要し、いずれも経済的に不利であるので好ましくない。

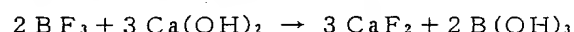
【0020】また前記反応において、反応を円滑に進行させるためには、系内の水分を可能な限り少なくすることが好ましく、特に100ppm以下に保つことが望ましい。更に前記反応においては、炭化水素(1)または炭

化水素(2)を逐次添加しながら重合を行うことが、これらの炭化水素の単独重合の防止および反応熱制御の点で好ましい。上記反応により炭化水素-フェノール樹脂、未反応フェノール類、触媒および必要に応じて加えた溶媒を含む反応液が得られる。

【0021】次いで、工程(II)として、触媒を失活させるために反応液を塩基、好ましくは無機塩基により中和する。塩基による処理は、非常に速やかに進行するため、処理条件は特に制限されない。通常は比較的温和な処理条件、例えば、温度を10~150℃、好ましくは30~90℃の範囲、反応時間を10分~10時間、好ましくは20分~5時間として加熱および攪拌することにより、酸触媒を十分に失活させることができる。

【0022】本工程の失活操作に用いる塩基としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの酸化物、水酸化物、炭酸塩等の無機塩基の他、アンモニア、尿素等の有機塩基が挙げられる。具体的には、例えば無機塩基として、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、水酸化カリウムなど、有機塩基としてはアンモニア、尿素等が用いられる。無機塩基が好ましく、特にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物が好ましい。

【0023】ここで、触媒として三フッ化ホウ素( $\text{BF}_3$ )を用い、無機塩基として水酸化カルシウム(消石灰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )を用いて中和する場合には、本工程の中和において次の反応が進行する。



$\text{CaF}_2$ は難溶性であるので固体で析出するが、ホウ酸( $\text{B}(\text{OH})_3$ )は残存する未反応フェノール類に溶解している。したがって、反応液を単に濾過するのみでは残留ホウ酸の除去は困難である。これに加えて、フェノール類と三フッ化ホウ素とは、消石灰の添加により複数段の反応を経て錯体を形成することが判明した。すなわち、中和工程の結果、フェノール類とホウ素との錯体が生成する。しかもこの錯体は、未反応フェノール類に溶解するとともに、反応溶媒や希釈用溶媒等にも、また樹脂にもよく溶解し、したがってそのままでは除去が困難である。なお、従来の炭化水素-フェノール樹脂の製造方法においては、このように新規に生成するフェノール類とホウ素との錯体の処理については全く考慮が払われていない。

【0024】本発明においては触媒を失活させた後、工程(III)の処理を行なう前に、必要に応じ次の操作を行う。まず、過剰のフェノール類を用いた場合には、未反応フェノール類を濃縮回収する。濃縮は常圧、減圧、加圧下もしくはこれらの併用のいずれで行ってもよい。濃縮温度は100~300℃の範囲で行うのが好ましく、より好ましくは150~270℃、さらに好ましくは170~250℃の範囲である。濃縮温度が300℃

を超えると樹脂の分解等を併発する懸念があるので、これ以下の温度で行うことが好ましい。また、濃縮を円滑かつ迅速に進行させるため、系内に窒素もしくは水蒸気を吹き込んでもよい。溶媒の存在下に反応を行い、反応後に溶剤が存在している場合には、フェノール類とともに溶剤も留去することができる。ただし、反応においてフェノール類よりも高い沸点の溶剤を用いた場合には、フェノール類のみを留去し、高沸点溶剤を残しておくことにより、次に行う溶解操作を省くことができる。

【0025】未反応フェノール類を濃縮回収により除去した後、溶剤が残留していない場合には固体の樹脂が得られる。フェノール類に溶解したホウ酸は固体となって析出し、固体樹脂の中に含まれる。また中和の際に生成したフェノール類とホウ素の錯体も樹脂に含まれている。この場合は樹脂が固体であるために、そのままでは精製処理が困難である。そこで、未反応フェノール類の回収後、触媒成分を含む粗炭化水素-フェノール樹脂を有機溶剤に希釈する。樹脂の希釈に用いる溶媒は、炭素数3~10の炭化水素溶媒もしくはこれらの誘導体であってホウ酸を溶解しないものが好ましい。具体的にはベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、メシチレン、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコール、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルジグリコール、ジメチルトリグリコール、メチルプロピレングリコールなどが挙げられるが、この中でもベンゼン、トルエン、キシレン類がより好ましい。樹脂の希釈濃度は限定されないが、好ましくは希釈後の溶液中の樹脂濃度が1~80%、より好ましくは5~60%、さらに好ましくは20~50%の範囲で希釈を行う。

【0026】次いで、工程(III)として、触媒残渣を含む樹脂希釈溶液を水と接触させ、含まれる錯体を加水分解してフェノール類とホウ酸などの金属水酸化物とに分離する。この際、水を多量に加えると、ホウ酸が水に溶解して除去が困難になる。なお、ここでいうホウ酸には、触媒中和の際に生成して残存するホウ酸も含まれる。したがって、加える水の量は、錯体を分解するために十分であって、しかもホウ酸などの金属酸化物を溶解させない範囲であることが必要である。この範囲内において、使用する触媒の量に応じ、適宜に水の量を選択することができるが、特に三フッ化ホウ素触媒を用いる場合、三フッ化ホウ素の量に対するモル比として1~50の範囲が好ましく、特に5~40の範囲において効率よく触媒成分を固体として回収することができる。これを超える量の水を使用すると、析出したホウ酸などの金属酸化物が再溶解し、濾過除去が不可能になるため好まし

くない。

【0027】水を添加した後、溶液を攪拌することにより不純物を効率よく析出させることができる。溶液の攪拌条件は特に限定されないが、20~100℃で15~120分間行うことが好ましく、さらに好ましくは30~50℃で30~60分間行う。

【0028】上記攪拌の終了後、工程(IV)として、析出した固体不純物および溶剤の除去を行う。固体不純物の除去方法は特に限定されない。溶液中の固体除去には、濾過を採用することが効率の上から好ましい。具体的な濾過の方法も特に制限されるものではなく、常圧、減圧、加圧のいずれの条件下で行ってもよいが、効率よく不純物を除去するためには、減圧下もしくは加圧下で行うことが好ましい。

【0029】固体不純物を除去した後、濾液から溶剤を濃縮回収する。この濃縮回収においては、触媒の錯体が加水分解されて分離した微量のフェノール類の除去にも有効であるため、蒸留を利用することが好ましい。濃縮は常圧、減圧、加圧下またはこれらの併用のいずれの蒸留で行ってもよい。また、濃縮温度は樹脂の分解を併発しないよう300℃以下の範囲で行うことが好ましい。さらに、濃縮を円滑かつ迅速に進行させるため、系内に窒素、もしくは水蒸気を吹き込んでもよい。溶剤の濃縮時間も特に限定されるものではないが、濃縮後の炭化水素-フェノール樹脂中の未反応フェノール類の残存量が200ppm以下になるまで濃縮を行うことが好ましく、より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下になるまで行う。

【0030】上記の方法により得られる高純度炭化水素-フェノール樹脂は、樹脂中に触媒残渣および未反応フェノール類を含まないため、エポキシ樹脂やシアネート樹脂の原料として利用することができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<実施例1>

(炭化水素-フェノール樹脂の合成-1) フェノール2,000gとトルエン400gとを、還流冷却器(リービッヒコンデンサー)を備えた容量5リットルの反応器に仕込み、170℃に加熱して、トルエン350gを留出させ、反応系内の水分含有量を70ppmとした。次いで、反応系を70℃まで冷却し、三フッ化ホウ素-フェノール錯体10gを添加した後、反応温度を70℃に制御しながら、水分含有量が20ppmのジシクロペンタジエン400gを1.5時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後、100℃で5時間反応を行った。反応終了後、得られた反応生成物に水酸化カルシウム12gを添加し、30分間攪拌して触媒を失活させた後、未反応フェノールを濃縮回収して粗炭化水素-フェノール樹脂を得た。次いで、得られた触媒残渣を含む粗炭化水素-フ

エノール樹脂をトルエン950gに溶解した後、水を30g添加し、40℃で30分間攪拌した。析出した固体を濾過により除去し、溶剤を濃縮回収したところ、炭化水素-フェノール樹脂(A)920gを得た。

【0032】得られた炭化水素-フェノール樹脂は、軟化点が94℃、残存フェノール8ppm、残存ホウ素9ppm、フッ素は1ppm以下であった。また、フェノール性水酸基の含有量は、無水酢酸でアセチル化した後、逆滴定により求めたところ、フェノール性水酸基当量として170g/eqであった。<sup>1</sup>H-NMR分析では、 $\delta = 6.5 \sim 7.5$ ppmに芳香環に結合したプロトンが、また $\delta = 0.8 \sim 2.5$ ppmにナフテン環のプロトンが観測され、炭素-炭素二重結合に起因するプロトンの吸収は認められなかった。また $\delta = 6.5 \sim 8$ ppmと $\delta = 0.8 \sim 2.5$ ppmとのピーク面積比よりフェノール性水酸基の含有量を求めたところ、滴定による結果と同様にフェノール性水酸基当量は170g/eqであった。また、<sup>13</sup>C-NMR分析では、フェノールが二重結合にエーテル付加した場合に生じる158ppmの炭素のシグナルが観測されないことから、フェノールはいずれもアルキレーションで付加していることがわかった。さらに、GPC分析により炭化水素-フェノール樹脂(A)の数平均分子量を求めたところ400であった。結果を表1に示す。

#### 【0033】＜実施例2＞

(炭化水素-フェノール樹脂の合成-2) フェノールの代わりに $\alpha$ -クレゾールを2,300g用いた以外は、実施例1と同様に反応および精製を行い、炭化水素-フェノール樹脂(B)600gを得た。得られた炭化水素-フェノール樹脂(B)は、軟化点が83℃、フェノール性水酸基当量は180g/eqであった。また、樹脂中の残存フェノール量は5ppm以下であり、残存ホウ素は6ppm、フッ素は1ppm以下であった。結果を表1に示す。

#### 【0034】＜実施例3＞

\*

	フェノール樹脂の種類	軟化点(℃)	フェノール性水酸基当量(g/eq)	残存フェノール量(ppm)	残存ホウ素量(ppm)	残存フッ素量(ppm)
実施例						
1	(A)	94	170	8	9	1以下
2	(B)	83	180	5以下	6	1以下
3	(C)	105	155	5以下	8	1以下
4	(D)	115	205	6	10	1以下
比較例						
1	(E)	94	170	140	620	1以下

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の炭化水素-フェノール樹脂の製造方法は、無機塩基による中和を行い、次いで未反応フ

\* (炭化水素-フェノール樹脂の合成-3) ジシクロペンタジエンの代わりに水分含有量が20ppmのテトラヒドロインデン400gを用いた以外は、実施例1と同様に反応および精製を行い、炭化水素-フェノール樹脂(C)853gを得た。得られた炭化水素-フェノール樹脂(C)は、軟化点が105℃であり、フェノール性水酸基当量は155g/eqであった。また、樹脂中の残存フェノール量は5ppm以下であり、残存ホウ素は8ppm、フッ素は1ppm以下であった。結果を表1に示す。

#### 【0035】＜実施例4＞

(炭化水素-フェノール樹脂の合成-4) ジシクロペンタジエンの代わりに、ブタジエンとジシクロペンタジエンとのディールス-アルダー反応物300gを用いた以外は、実施例1と同様に反応および精製を行い、炭化水素-フェノール樹脂(D)560gを得た。得られた炭化水素-フェノール樹脂(D)は、軟化点が115℃であり、フェノール性水酸基当量は205g/eqであった。樹脂中の残存フェノールは6ppmであり、残存ホウ素は10ppm、フッ素は1ppm以下であった。結果を表1に示す。

#### 【0036】＜比較例1＞

(炭化水素-フェノール樹脂の合成-5) 未反応フェノールを濃縮回収した後の粗炭化水素-フェノール樹脂をトルエンに希釈し、水と接触させることなく濾過した以外は、実施例1と同様に反応および精製を行い、炭化水素-フェノール樹脂(E)940gを得た。得られた炭化水素-フェノール樹脂(E)は、軟化点が94℃であり、フェノール性水酸基当量は170g/eqであった。また、樹脂中の残存フェノールは140ppmであり、残存ホウ素は620ppm、フッ素は1ppm以下であった。結果を表1に示す。

#### 【0037】

#### 【表1】

エノール類を除去し有機溶剤を加えた後、水を接触させ、不純物を析出させて除去することの特徴としており、溶剤を濃縮回収して得られる炭化水素-フェノール

樹脂は、未反応フェノール類ならびに触媒残差に由来するイオン性不純物、具体的にはホウ素およびフッ素の残存量が極めて低く、簡便かつ容易に高純度の炭化水素-フェノール樹脂類を製造することが可能である。また、

本発明の製造方法により得られる炭化水素-フェノール樹脂は低吸水性であるため、上記樹脂をグリシジル化して得られるエポキシ樹脂は、電気特性をはじめ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐湿性等に非常に優れている。